

**PRECIPITATED SILICAS AND PROCESS FOR THEIR PRODUCTION AND USE**

Patent Number: ☒ US5110574

Publication date: 1992-05-05

Inventor(s): BECKER ADAM (DE); NAUROTH PETER (DE); KUHLMANN ROBERT (DE); REINHARDT HELMUT (DE)

Applicant(s): DEGUSSA (DE)

Requested Patent: ☐ EP0272380, A3, B1

Application Number: US19880281917 19881207

Priority Number (s): DE19863639845 19861121

IPC Classification: A61K7/16; C01B33/12; C09K3/14

EC Classification: C01B33/193, A61K8/25, A61Q11/00

Equivalents: CA1324247, ☐ DE3639845, ☐ DK172681B, DK596487, ES2033272T, JP1838888C, JP2690438B2, JP2690439B2, JP5049607B, ☐ JP6107409, ☐ JP6107410, ☐ JP63139014

---

**Abstract**

Process for the production of cleansing, polishing and thickening silica for use in toothpastes, which is characterized in that using the conventional precipitation processes, silica suspensions are obtained of various particles sizes and particle densities and are mixed thoroughly together until the mixture is homogenous in the suspension phase and the resulting suspension mixture is treated in the conventional manner by filtering, drying and comminuting.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑫

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: 87113004.3

⑸ Int. Cl. 4: **A61K 7/16**, C01B 33/154,  
C09C 1/30

⑱ Anmeldetag: 05.09.87

③① Priorität: 21.11.86 DE 3639845

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
29.06.88 Patentblatt 88/26

⑤④ Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE ES FR GB LI NL SE

⑦① Anmelder: **Degussa Aktiengesellschaft**  
**Weissfrauenstrasse 9**  
**D-6000 Frankfurt am Main 1(DE)**

⑦② Erfinder: **Reinhardt, Helmut Dr.**  
**Auf dem Stumpelrott 9**  
**D-5000 Köln(DE)**  
Erfinder: **Becker, Adam**  
**Weserstrasse 17**  
**D-5303 Bornh.-Hersel(DE)**  
Erfinder: **Kuhlmann, Robert**  
**Paul-Keller-Strasse 24**  
**D-5042 Erftstadt(DE)**  
Erfinder: **Nauroth, Peter**  
**Germanusstrasse 8**  
**D-5047 Wesseling(DE)**

⑤④ **Fällungskieselsäuren, Verfahren zu ihrer Herstellung und Verwendung.**

⑤⑦ Verfahren zur Herstellung von reinigend, polierend und verdickend wirkenden Kieselsäuren für Zahnpflegemittel, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die in üblicher Weise auf dem Fällungswege erhaltenen Kieselsäuren unterschiedlicher Teilchengröße und Teilchendichte in der Suspensionsphase homogen miteinander vermischt und die Gemische in üblicher Weise durch Filtrieren, Trocknen und Vermahlen aufarbeitet.

EP 0 272 380 A2

# Fällungskieselsäuren, Verfahren zu ihrer Herstellung und Verwendung

Die Erfindung betrifft Fällungskieselsäuren, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung in Zahnpasten.

Synthetisch hergestellte Fällungskieselsäuren spielen seit vielen Jahren als Bestandteil von Zahnpflegemitteln eine große Rolle. Sie sind sehr rein, toxikologisch unbedenklich und mit den anderen Inhaltsstoffen von Zahnpasten, wie z.B. Glycerin, Sorbitol, Verdickungsmitteln, Detergentien, Farb- und Aromastoffen und, gegebenenfalls, löslichen Fluorverbindungen, verträglich.

Synthetische Fällungskieselsäuren werden durch Fällung aus Alkalisilikatlösungen mit Säuren in einem Rührprozeß, Abfiltrieren der Suspension, Auswaschen, Trocknen und Mahlen hergestellt. Der Fällprozeß bietet die Möglichkeit, bereits durch Eingriff in die Flöckchenphase wichtige Eigenschaften wie Korndurchmesser, Kornform und Korndichte bzw. -Härte vorherzubestimmen.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von reinigenden, polierenden und verdickenden Fällungskieselsäuren für Zahnpflegemittel, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die in üblicher Weise auf dem Fällungswege erhaltenen Kieselsäuren unterschiedlicher Teilchengröße und Teilchendichte in der Suspensionsphase homogen miteinander vermischt und die Gemische in üblicher Weise durch Filtrieren, Waschen, Trocknen und Vermahlen aufarbeitet.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Fällungskieselsäure, die durch die folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten gekennzeichnet ist:

Trocknungsverlust (DIN 53 198)	%	3 - 7
Leitfähigkeit bei 25°C (4 %ige Aufschlammung)	,uS	400 - 800
pH-Wert ( 5 % nach DIN 53 200)		6 - 7
BET-Oberfläche (DIN 66 131)	m <sup>2</sup> /g	130 - 150
Stampfdichte (DIN 53 194)	g/l	100 - 150
Makroporenvolumen D >30 nm (nach der Hg-Einpreßmethode)	ml/g	3,2 - 4,0
Ölaufnahme n. Gardner	ml/100 g	180 - 200
Wasserrückhaltevermögen	%	76 - 79
Cu-Abrieb	mg	5 - 14
RDA-Abrieb		35 - 100
REA-Abrieb		40 - 90
Kratzer		wenige - sehr wenige
Viskosität (in 16 %iger Glyzerin- Wasser-Dispersion 1:1 Spindel D mit Helipath)	mPas	5000 - 10000
Fe-Gehalt	ppm	240 - 280

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der Fällungskieselsäure, die durch die folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten gekennzeichnet ist:

Trocknungsverlust (DIN 53 198)	%	3	-	7
Leitfähigkeit bei 25°C ( 4 %ige Aufschlammung)	,uS	400	-	800
pH-Wert ( 5 % nach DIN 53 200)		6	-	7
BET-Oberfläche (DIN 66 131)	m <sup>2</sup> /g	130	-	150
Stampfdichte (DIN 53 194)	g/l	100	-	150
Makroporenvolumen D >30 nm (nach der Hg-Einpreßmethode)	ml/g	3,2	-	4,0
Ölaufnahme n. Gardner	ml/100 g	180	-	200
Wasserrückhaltevermögen	%	76	-	79
Cu-Abrieb	mg	5	-	14
RDA-Abrieb		35	-	100
REA-Abrieb		40	-	90
Kratzer		wenige - sehr wenige		
Viskosität (in 16 %iger Glyzerin- Wasser-Dispersion 1:1 Spindel D mit Helipath)	mPas	5000	-	10000
Fe-Gehalt	ppm	240	-	280

- welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man zum einen eine Verdickungsfällungskieselsäuresuspension durch Umsetzung einer Alkalisilikatlösung mit einer Säure unter Vermeidung einer Gelbildung herstellt, wobei die Alkalisilikatlösung und die Säure gleichzeitig in eine vorgelegte wässrige Alkalisilikatlösung eingespeist werden, wobei zur Fällung der Kieselsäure in eine vorgelegte Alkalisilikatlösung mit einer Konzentration von etwa 5 bis 25 g SiO<sub>2</sub> je Liter Lösung, die Säure und die Alkalisilikatlösung mit bestimmten Lösungskonzentrationen und bestimmten Zulaufgeschwindigkeiten unter Aufrechterhaltung einer Fälltemperatur im Reaktionsmedium zwischen 80 und 90°C derartig eingespeist werden, daß die Viskosität des Reaktionsmediums in einem Zeitraum von mindestens 30 % der gesamten Fälldauer gleichmäßig niedrig und der pH-Wert zwischen 10 und 12 gehalten wird, und die Zugabe der Reaktionsteilnehmer beendet wird, bevor die Viskosität nach Durchlaufen eines Maximums auf einen weniger als 100 % über der Anfangsviskosität liegenden Wert gesunken ist, den pH-Wert mit Schwefelsäure unter 7 eingestellt wird,
- zum anderen eine Abrasivfällungskieselsäuresuspension herstellt, indem man eine Originalfällungskieselsäuresuspension, die durch Fällung der Kieselsäure aus einer vorgelegten Alkalisilikatlösung mit einer Konzentration von etwa 5 - 25 g SiO<sub>2</sub> je Liter Lösung mit einer Säure und Alkalimetallsilikatlösung mit bestimmten Lösungskonzentrationen und bestimmten Zulaufgeschwindigkeiten unter Aufrechterhaltung einer Fälltemperatur im Reaktionsmedium zwischen 80 und 90°C, wobei gegebenenfalls der Gehälterinhalt während der gesamten Fälldauer intensiv geschert wird, derart hergestellt wird, daß die Viskosität des Reaktionsmediums in einem Zeitraum von mindestens 30 % der gesamten Fälldauer gleichmäßig niedrig und der pH-Wert zwischen 10 und 12 gehalten wird, und die Zugabe der Reaktionsteilnehmer beendet ist, bevor die Viskosität nach Durchlaufen eines Maximums auf einen weniger als 100 % über der Anfangsviskosität liegenden Wert gesunken ist, den pH-Wert mit Schwefelsäure auf 7 bis 9 einstellt, mit heißem Wasser auf einen Fällungskieselsäuregehalt von 10 - 30 g/l und Natriumsulfatgehalt von 6 - 20 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/l verdünnt, auf 80 - 90 °C erwärmt, und unter Konstant halten dieses pH-Wertes durch gleichzeitigen Zulauf von Alkalimetallsilikatlösung, Schwefelsäure und gegebenenfalls heißem Wasser über eine Fälldauer von 15 bis 180 Minuten eine Fällungskieselsäureendkonzentration von 40 bis 80 g/l einstellt, die Suspension mit Schwefelsäure auf einen pH-Wert unter 7 ansäuert, beide Fällungskieselsäuresuspensionen miteinander vermischt, die Fällungskieselsäure abfiltriert, wäscht, sprühtrocknet und anschliessend mit der Luftstrahlmühle vermahlt. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Verdickungskieselsäuresuspension im wesentlichen gemäß DE-AS 14 67 019

hergestellt. Die Abrasivfällungskieselsäuresuspension wird vorzugsweise im wesentlichen gemäß DE-OS 31 14 493, Beispiel 10 hergestellt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Fällungskieselsäure, gekennzeichnet durch die folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten:

5

	Trocknungsverlust (DIN 53 198)	%	3 - 7
	Leitfähigkeit bei 25°C ( 4 %ige Aufschlämmung)	/ $\mu$ S	250 - 400
10	pH-Wert ( 5 % nach DIN 53 200)		6 - 7
	BET-Oberfläche (DIN 66 131)	m <sup>2</sup> /g	220 - 250
	Stampfdichte (DIN 53 194)	g/l	80 - 120
15	Makroporenvolumen D > 30 nm (nach der Hg-Einpreßmethode)	ml/g	3,2 - 4,0
	Ölaufnahme n. Gardner	ml/100 g	200 - 220
20	Wasserrückhaltevermögen	%	77 - 78
	Cu-Abrieb	mg	8 - 12
	RDA-Abrieb		60 - 80
	REA-Abrieb		60 - 90
25	Kratzer		wenige
	Viskosität (in 16 %iger Glyzerin- Wasser-Dispersion 1:1 Spindel D mit Helipath)	mPas	14000 - 18000
30	Fe-Gehalt	ppm	70 - 90

35 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der Fällungskieselsäure, die die folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten aufweist:

40

45

50

55

	Trocknungsverlust (DIN 53 198)	%	3 - 7
	Leitfähigkeit bei 25°C (4 %ige Aufschlammung)	$\mu\text{S}$	250 - 400
5	pH-Wert ( 5 % nach DIN 53 200)		6 - 7
	BET-Oberfläche (DIN 66 131)	$\text{m}^2/\text{g}$	220 - 250
	Stampfdichte (DIN 53 194)	$\text{g}/\text{l}$	80 - 120
10	Makroporenvolumen $D > 30 \text{ nm}$ (nach der Hg-Einpreßmethode)	$\text{ml}/\text{g}$	3,2 - 4,0
	Ölaufnahme n. Gardner	$\text{ml}/100\text{g}$	200 - 220
15	Wasserrückhaltevermögen	%	77 - 78
	Cu-Abrieb	$\text{mg}$	8 - 12
	RDA-Abrieb		60 - 80
	REA-Abrieb		60 - 90
20	Kratzer		wenige
	Viskosität (in 16 %iger Glyzerin- Wasser-Dispersion 1:1 Spindel D mit Helipath)	$\text{mPas}$	14000 - 18000
25	Fe-Gehalt	$\text{ppm}$	70 - 90

welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man zum einen eine Abrasivfällungskieselsäuresuspension herstellt, indem man eine Originalfällungskieselsäuresuspension, die durch Fällung der Kieselsäure aus einer vorgelegten Alkalisilikatlösung mit einer Konzentration von etwa 5 - 25 g  $\text{SiO}_2$  je Liter Lösung mit einer Säure und Alkalimetallsilikatlösung mit bestimmten Lösungskonzentrationen und bestimmten Zulaufgeschwindigkeiten unter Aufrechterhaltung einer Fälltemperatur im Reaktionsmedium zwischen 80 und 90°C derart hergestellt wird, daß die Viskosität des Reaktionsmediums in einem Zeitraum von mindestens 30 % der gesamten Fälldauer gleichmäßig niedrig und der pH-Wert zwischen 10 und 12 gehalten wird, und die Zugabe der Reaktionsteilnehmer beendet wird, bevor die Viskosität nach Durchlaufen eines Maximums auf einen weniger als 100 % über der Anfangsviskosität liegenden Wert gesunken ist, den pH-Wert mit Schwefelsäure auf 7 bis 9 einstellt, mit heißem Wasser auf einen Fällungskieselsäuregehalt von 10 - 30 g/l und Natriumsulfatgehalt von 6 - 20 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{l}$  verdünnt, auf 80 - 90°C erwärmt, den pH-Wert mit Schwefelsäure auf 7 bis 9 einstellt und unter Konstanthalten dieses pH-Wertes durch gleichzeitigen Zulauf von Alkalimetallsilikatlösung, Schwefelsäure und gegebenenfalls heißem Wasser über eine Fälldauer von 15 bis 180 Minuten eine Fällungskieselsäureendkonzentration von 40 bis 80 g/l einstellt, die Suspension mit Schwefelsäure auf einen pH-Wert unter 7 ansäuert, zum anderen eine weitere Fällungskieselsäuresuspension herstellt, indem man die Fällung im stark sauren pH-Bereich, vorzugsweise bei einem pH-Wert zwischen 1,5 und 2,5 durch an sich bekannte gleichzeitige Zugabe der Wasserglas- und Säurelösungen zu einer Vorlage von in Wasser gelösten Stoffen, welche mit Eisen lösliche Komplexverbindungen eingehen, durchführt, beide Fällungskieselsäuresuspensionen miteinander vermischt, die Fällungskieselsäure abfiltriert, wäscht, sprühtrocknet und anschließend mit der Luftstrahlmühle vermahlt. In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Abrasivfällungskieselsäuresuspension im wesentlichen gemäß DE-OS 31 14 493, Beispiel 10, hergestellt. Die weitere Fällungskieselsäuresuspension wird vorzugsweise gemäß DE-PS 12 93 138 hergestellt, wobei als Komplexbildner die dort angegebenen Substanzen, vorzugsweise Natriumfluorid und Oxalsäure, eingesetzt werden.

Es wurde nun gefunden, daß man durch Mischen von Fällungskieselsäuren unterschiedlicher Eigenschaften in der Suspensionsphase zu besonders wertvollen Fällungskieselsäuren für den Einsatz in Zahnpflegemitteln kommt. Geeignete Fällungskieselsäuresuspensionen sind direkt durch Fällung oder durch Wiederaufschlammung von Fällungskieselsäurefilterpressenteig erhältlich. Vorzugsweise werden direkt durch Fällung hergestellte Fällungskieselsäuresuspensionen verwendet.

Die durch das erfindungsgemäße Mischen von Fällungskieselsäuresuspensionen durch Filtrieren, Trocknen und Vermahlen gewonnenen Fällungskieselsäuren haben in Zahnpflegemitteln günstigere Eigen-

schaften als Trockenmischungen derselben Ausgangsfällungskieselsäuren im gleichen Verhältnis.

Die erfindungsgemässen Fällungskieselsäuren zeigen synergistische Effekte derart, daß bei gegebener Viskositäts- bzw. Verdickungswirkung eine unerwartet hohe Abrasivität auftritt, d.h., die Viskositäts-Abrasivitätsbeziehung verläuft überraschenderweise nicht linear (vgl. Figur 1).

- 5 Die erfindungsgemässen Fällungskieselsäuren lassen sich vorteilhafterweise besonders leicht herstellen, weil die Mengen über geeignete Volumen- oder Gewichtsmessungen bei bekannten Feststoffgehalten kontinuierlich oder chargenweise exakt eingestellt werden können. Ferner wird der Naßprozess vorteilhafterweise keine Staubprobleme auf. Auch Entmischungserscheinungen sind minimiert.

- 10 Anscheinend verlieren in Naßmischungen im Unterschied zu Trockenmischungen die Komponenten einen Teil ihrer Identität. Beim Vermischen und vermutlich besonders beim Trocknen kommt es zu Wechselwirkungen kleiner mit größeren Teilchen, wobei die kleinen Teilchen an größere angelagert werden oder aufwachsen.

Auch verschiedene Formen gegenseitiger Flockung und Durchdringung in der wässrigen Phase sind in Betracht zu ziehen.

- 15 Eine erste deutliche Unterscheidung zwischen Trocken- und Naßmischung ergibt sich aus der Teilchengrößenverteilung der gemahlten Proben. Während die Trockenmischung zweier Fällungskieselsäuren mit unterschiedlicher Korngröße und Dichte bei der Vermessung im Coulter Counter erwartungsgemäß 2 Maxima zeigt und die entsprechende Kurve einen Höcker aufweist, verläuft die Kurve der gleichen Fällungskieselsäuren, im gleichen Verhältnis naß miteinander gemischt, vollkommen harmonisch (vgl. Figur 2).

20 Ein weiterer merklicher Unterschied besteht in der Verdickungswirkung. Die erfindungsgemäße Fällungskieselsäure erhöht die Viskosität einer Modellmischung aus Glycerin und Wasser deutlich weniger als das Trockengemisch.

- 25 Fällungskieselsäuren mit mäßiger Verdickungskraft erlauben höhere Füllungsgrade und damit die Herstellung von Pasten mit "vollem" Charakter.

Niedrig gefüllte Pasten wirken demgegenüber im Mund "leer" bzw. "wässrig".

- Die verdickende Wirkung der Fällungskieselsäure muß sich bei der Einarbeitung in die Zahnpastamasse voll entfalten, d.h. es darf danach keine Veränderung des rheologischen Verhaltens der Zahnpasta auftreten, die das Befüllen und spätere Entleeren der Tuben und Behältnisse erschwert oder gar unmöglich macht.

30 Grundsätzlich soll ein Zahnpflegemittel die Reinigungswirkung der Zahnbürste unterstützen bzw. erhöhen, indem zwischen Borste und Zahnoberfläche ein Film aufgebaut wird, der Zahnbeläge mechanisch entfernt.

Diese Leistung kann nur von einem Mittel mit abrasiven Eigenschaften erbracht werden.

- 35 Bei gleicher REA-Abriebleistung sind selbstverständlich Fällungskieselsäuren zu bevorzugen, die die wenigsten Kratzer erzeugen.

Die erfindungsgemässen Fällungskieselsäuren vereinigen in vorteilhafter Weise Forderungen nach stabiler Viskositätsentwicklung in mittlerer Höhe mit hoher Abrasiv- und Reinigungswirkung unter Vermeidung tiefer Kratzer.

- 40 Die Messung der Abrasivität wird bei extrahierten, radioaktiv gemachten menschlichen Zähnen an freigelegtem Zahnbein (RDA-Wert) oder an Zahnschmelz (REA-Wert) durchgeführt. Gemessen wird jeweils die Zunahme der Radioaktivität der Suspension des zu prüfenden Zahnpflegemittels nach definierter Bearbeitung der Probezähne mit Bürsten.

- 45 Ersatzweise kann die Gewichtsabnahme von Kupferplatten beim Bürsten mit Prüfsuspension bestimmt werden. Die so erhaltenen Werte lassen sich aber häufig nicht mit RDA- und REA-Werten vergleichen.

In Speziallaboratorien erhält man mit verfeinerten, z.B. mikroskopischen, Methoden Aufschluß über die reinigende und polierende Wirkung von Zahnpflegemitteln, wobei Proben, die viele oder tiefe Kratzer verursachen, ausgeschieden werden. Diese Untersuchungen werden an extrahierten tierischen oder menschlichen Zähnen durchgeführt.

- 50 Einen Eindruck von Größe und Anzahl der von einem Mittel erzeugten Kratzer gewinnt man schon bei mikroskopischer oder stereomikroskopischer Betrachtung definiert behandelter Metallplatten, wie sie beispielsweise bei der Messung des Kupferabriebs anfallen.

- 55 Neben Verdickungseigenschaften und schonender Reinigungs- und Polierwirkung werden heute von einer Fällungskieselsäure aus gesundheitlichen Gründen hohe Reinheit in Bezug auf Schwermetallgehalte erwartet. Höhere Eisengehalte können darüberhinaus zu Verfärbungen der Pasten, die teilweise farbig transparent eingestellt sind, führen. So kann eine mit Indigotin blau angefärbte Paste durch eisenhaltige Kieselsäuren einen grünlichen Mißton erhalten.

Wir haben nun weiter gefunden, daß man auf dem Wege der Naßmischung bei Auswahl gewisser

Kieselsäuren zu sehr reinen Produkten mit besonders niedrigen Eisengehalten kommt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Fällungskieselsäure als Abrasiv-bzw. Poliermittel in Zahnpasten.

5

#### Beispiel

Der Feststoffgehalt (Fällungskieselsäuregehalt) der Fällungskieselsäuresuspension wird wie folgt bestimmt:

- 10 250 ml der auf 20°C abgekühlten Fällungskieselsäuresuspension werden auf einer Porzellannutsche (ø 120 mm) abgenutscht und danach der Filterkuchen mit 500 ml Wasser elektrolytarm gewaschen. Der Kuchen wird bei 105°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Berechnung: g Auswaage  $\times$  4 = g Feststoff/l

15

#### Beispiel 1

- Es wird eine Fällungskieselsäure mit Verdickungswirkung im wesentlichen gemäß DE-AS 14 67 019  
20 hergestellt. In Abänderung hierzu wird aus ökonomischen Gründen konzentrierte Natriumsilikatlösung (Dichte  $\rho$  = 1,353 g/ml) und konzentrierte Schwefelsäure (96 %) eingesetzt. Hieraus resultiert ein Feststoffgehalt von 85 g/l in der Fällungskieselsäuresuspension.

- In einem gummierten 120 l-Fällgefäß werden 73 l heisses Wasser und 5,25 l Natriumsilikatlösung (Dichte  $\rho$  = 1,353 g/ml, Modul  $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$  = 3,46) unter Rühren auf 85°C erhitzt. In diese alkalische  
25 Fällungsvorlage werden während der folgenden 90 Minuten unter Rühren und Aufrechterhaltung der Temperatur von 85°C gleichzeitig 16,5 l Natriumsilikatlösung (Dichte  $\rho$  = 1,353 g/ml, Modul  $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$  = 3,46) mit 11,0 l/Stunde und 1,448 l Schwefelsäure (96 %ig) mit 0,965 l/Stunde dosiert. Die Zugabe der Reaktionsteilnehmer wird beendet, bevor die Viskosität des Reaktionsmediums nach Durchlaufen eines Maximums auf einen weniger als 100 % über der Anfangsviskosität liegenden Wert gesunken ist.

- 30 Danach wird die so erhaltene Fällungskieselsäuresuspension mit Schwefelsäure (96 %ig) auf einen pH-Wert von 3,5 eingestellt, was durch einen mehrere Minuten lang andauernden Säurezufluß mit 1,25 l/Stunde geschieht. Die auf diese Weise erhaltene Fällungskieselsäuresuspension hat einen Feststoffgehalt von 85,0 g/l.

- Die nach dem Abfiltrieren, Auswaschen, Sprühtrocknen und Vermahlen auf der Luftstrahlmühle erhaltene Fällungskieselsäure hat die in der Tabelle 1 aufgeführten physikalisch-chemischen Kenndaten.

#### Beispiel 2

- 40 Das Beispiel beschreibt die Herstellung einer Abrasivfällungskieselsäure gemäß DE-OS 31 14 493, Beispiel 10, jedoch mit der Abänderung, daß die gesamte Wassermenge zur Fällungsvorlage gegeben wird, wodurch die Wasserzugabe während der Fällung entfällt, und die Fällzeit von 60 auf 100 Minuten verlängert wird.

- In einem gummierten 120 l-Fällgefäß werden 73 l heißes Wasser und 5,25 l Natriumsilikatlösung (Dichte = 1,353 g/ml; Modul:  $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$  = 3,46) unter Rühren auf 85°C erhitzt. In diese alkalische Fällungsvorlage  
45 werden während der folgenden 90 Minuten unter Rühren und Aufrechterhaltung der Temperatur von 85°C gleichzeitig 16,5 l Natriumsilikatlösung (Dichte = 1,353 g/ml; Modul  $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$  = 3,46) mit 11,0 l/h und 1,448 l konzentrierte Schwefelsäure (96 %ig) mit 0,965 l/h dosiert. Die Zugabe der Reaktionsteilnehmer wird beendet, bevor die Viskosität des Reaktionsmediums nach Durchlaufen eines Maximums auf einen weniger  
50 als 100 % über der Anfangsviskosität liegenden Wert gesunken ist.

Danach wird die so erhaltene Fällungskieselsäuresuspension mit konzentrierter Schwefelsäure (96 %ig) auf einen pH-Wert von 8,5 eingestellt, was durch einen mehrere Minuten lang andauernden Säurezufluß mit 1,25 l/h geschieht. Die auf diese Weise erhaltene Fällungskieselsäuresuspension hat einen Feststoffgehalt von 85 g/l. Ihr  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Gehalt liegt bei 55 g/l.

- 55 Während der gesamten Fälldauer von 90 Minuten wird mittels einer Kreispumpe, die den Behälterinhalt mehrfach umwälzt, intensiv geschert. Nähere Angaben über die apparative Einrichtung sowie über die Scherbedingungen finden sich in der DE-PS 17 67 332 und dort insbesondere in Spalte 8, Zeilen 31 - 68.



- Die auf diese Weise hergestellte Originalfällungskieselsäuresuspension wird mit Wasser auf einen Fällungskieselsäuregehalt von 13 g/l und 8,5 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ /l eingestellt. 16,06 l dieser Suspension werden in einem gummierten 120 l-Fällgefäß unter Rühren auf 85°C erhitzt. Unter Aufrechterhaltung dieser Temperatur und eines pH-Wertes von 8,5 werden für die Dauer von 100 Minuten gleichzeitig 23,1 l Wasser-  
 5 glaslösung (Dichte  $\rho = 1,353$  g/ml; Modul  $\text{SiO}_2 \text{ Na}_2\text{O} = 3,46$ ) mit einer Geschwindigkeit von 231,0 ml/min und 1,94 l Schwefelsäure (96 %ig) mit einer Geschwindigkeit von 19,4 ml/min. zur Fällungskieselsäuresuspension hinzugegeben. Die Fällungskieselsäuresuspension wird anschliessend mit Schwefelsäure (96 %ig) auf einen pH-Wert von ca. 3,5 eingestellt. Die erhaltene Fällungskieselsäuresuspension hat einen Feststoffgehalt von 92,0 g/l.
- 10 Die nach dem Abfiltrieren und Auswaschen erhaltene Fällungskieselsäure hat die in der Tabelle 1 aufgeführten physikalisch-chemischen Kenndaten:

### Beispiel 3

- 15 18,5 m<sup>3</sup> Suspension der Abrasivfällungskieselsäuresuspension mit einem Fällungskieselsäuregehalt von 92,0 g/l gemäß Beispiel 2 werden mit 40,0 m<sup>3</sup> Suspension einer Verdickungsfällungskieselsäure gemäß Beispiel 1 mit einem Fällungskieselsäuregehalt von 85,0 g/l entsprechend einem Gewichtsverhältnis von 1:2 - (bezogen auf den Fällungskieselsäuregehalt) gemischt.
- 20 Zur Weiterverarbeitung wird die Fällungskieselsäure dieses Suspensiongemisches mittels Filterpressen abgetrennt. Der Fällungskieselsäuregehalt im Filterpressteig beträgt 24 %. Der gewaschene und sprühgetrocknete Filterpressteig wird luftstrahlvermahlen. Die erhaltene Fällungskieselsäure weist die in der Tabelle 1 aufgeführten physikalisch-chemischen Kenndaten auf.

### Beispiel 4

- 25 1,0 kg der gewaschenen, getrockneten und vermahlenen Verdickungsfällungskieselsäure des Beispiels 1 wird mit 2,0 kg der ebenfalls in vergleichbarer Weise gewaschenen, getrockneten und vermahlenen  
 30 Abrasivfällungskieselsäure des Beispiels 2 trocken gemischt, d.h. das Gewichtsverhältnis der beiden Fällungskieselsäuren ist wie in Beispiel 3 1:2.
- Die erhaltene Fällungskieselsäure weist die in der Tabelle 1 aufgeführten physikalisch-chemischen Kenndaten auf.

### Beispiel 5

- Nach Maßgabe der DE-OS 31 14 493.4, Beispiel 12, wird zunächst eine Abrasivfällungskieselsäure wie folgt hergestellt:
- 40 In einem mit einem Rührwerk ausgerüsteten Fällbottich werden 27,0 m<sup>3</sup> heißes Wasser und 10,0 m<sup>3</sup> Fällungskieselsäuresuspension im wesentlichen gemäß DE-AS 14 67 019, die nur bis pH 8,5 angesäuert wird, mit einem Fällungskieselsäuregehalt von 85 g/l vermischt und auf 85°C erhitzt. In Abänderung gegenüber der DE-AS 14 67 019 wird aus ökonomischen Gründen konzentrierte Natriumsilikatlösung (Dichte = 1,353 g/ml) und konzentrierte Schwefelsäure (96 %ig) eingesetzt. Hieraus resultiert ein Feststoff-  
 45 gehalt von 85 g/l in der Fällungskieselsäuresuspension. Bei dieser Temperatur sowie unter Aufrechterhaltung eines pH-Wertes von 8,5-9 werden für die Dauer von 80 Minuten gleichzeitig 9,6 m<sup>3</sup> Natriumsilikatlösung (Dichte = 1,353 g/ml; Modul  $\text{SiO}_2 \text{ Na}_2\text{O} = 3,46$ ), 0,94 m<sup>3</sup> konzentrierte Schwefelsäure (96 %ig) und 20,0 m<sup>3</sup> heißes Wasser hinzugegeben.
- Nach beendeter Fällung wird die Suspension mit konzentrierter Schwefelsäure (96 %ig) auf einen pH-  
 50 Wert von 3,5 gebracht. Der Fällungskieselsäuregehalt beträgt 66,0 g/l.
- 25,75 m<sup>3</sup> dieser Fällungskieselsäuresuspension werden mit 40,0 m<sup>3</sup> Suspension einer Verdickungskieselsäure gemäß Beispiel 1 mit einem Fällungskieselsäuregehalt von 85,0 g/l das entspricht einem Gewichtsverhältnis von 1 : 2, (bezogen auf den Feststoffgehalt) gemischt.
- Zur Weiterverarbeitung wird wie im Beispiel 3 verfahren. Der Kieselsäuregehalt im Filterpressteig  
 55 beträgt 21 %.
- Die erhaltene Fällungskieselsäure weist die in der Tabelle 1 aufgeführten physikalisch-chemischen Kenndaten auf.

Beispiel 6

Es wird eine eisenarme Fällungskieselsäure gemäß Beispiel 1 der D 47 633 (= DE-PS 12 93 138) hergestellt.

5 In einem zylindrischen, 30 l fassenden Holzbehälter, der mit einem hölzernen Blattrührer (Durchmesser 20 cm, Höhe 6 cm, 90 Umdrehungen pro Minute) versehen ist, werden 18,5 l Wasser vorgelegt.

Das Wasser wird mit einer Dampfschlange aus säurebeständigem Stahl indirekt auf 85°C erhitzt. In der Vorlage werden 25 g Natriumfluorid und 6,25 g Oxalsäure gelöst.

10 Nun werden unter Rühren und unter Einhalten eines pH-Wertes von 2,0 in 90 Minuten 5,45 l handelsübliches Natronwasserglas, (Molverhältnis  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1:3,36$ , Dichte  $\rho = 1,34$ ) und 0,55 l Schwefelsäure (96 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) an einander gegenüberliegenden Stellen eingetragen.

Die entstehende Suspension wird noch etwa 30 Minuten lang gerührt. Dann wird in bekannter Weise auf Nutschen abfiltriert, mit der zweifachen Menge Wasser, bezogen auf das Volumen der Suspension, ausgewaschen, sprühgetrocknet und luftstrahlvermahlen.

15

Beispiel 7

20 18,2 m<sup>3</sup> Suspension der Abrasivkieselsäure gemäß Beispiel 2 mit einem Fällungskieselsäuregehalt von 92,0 g/l werden sodann mit 40,0 m<sup>3</sup> Suspension einer eisenarmen Fällungskieselsäure gemäß Beispiel 1 der D 47 633 (= DE-PS 12 93 138) mit einem Fällungskieselsäuregehalt von 83,8 g/l, entsprechend einem Gewichtsverhältnis von 1:2, gemischt.

Zur Weiterverarbeitung wird wie in Beispiel 3 verfahren. Der Kieselsäuregehalt im Pressenteig beträgt 23 %.

25 Die erhaltene Fällungskieselsäure weist die in der Tabelle 1 aufgeführten physikalisch-chemischen Kenndaten auf.

Beispiel 8

30 Zur Herstellung einer eisenarmen Fällungskieselsäure mit verdickenden und reinigenden Eigenschaften wird die Suspension einer gemäß Beispiel 1 der DE-PS 12 93 138 (= D 47 633) hergestellten, eisenarmen Kieselsäure mit der Suspension der nach Beispiel 2 hergestellten abrasiven Kieselsäure in bestimmten Verhältnissen gemischt. Tabelle 2 zeigt, daß der Eisengehalt der Mischung bei jedem Gewichtsverhältnis  
35 niedriger liegt als der der vergleichbaren Trockenmischung.

40

45

50

55

5

10

15

Tabelle 2

	Mischungsverhältnis in Gewichtsteilen		
Abrasivkieselsäure, wie beschrieben	2	1	1
eisenarme Kieselsäure gemäß Beispiel 1 der D 47 633	1	1	2
Naßmischung	157 ppm Fe	118 ppm Fe	80 ppm Fe
Trockenmischung	168 ppm Fe	137 ppm Fe	101 ppm Fe

45

50

55

Tabelle 1

	Beisp. 1	Beisp. 2	Beisp. 3	Beisp. 4	Beisp. 5	Beisp. 6	Beisp. 7
Trocknungsverlust (DIN 53 198)	5	5	5	5	5	5	5
Leitfähigkeit bei 25°C (4 %ige Aufschlammung)	730 µS	460	740	650	680	250	290
pH-Wert ( 5 % nach DIN 53 200)	6,3	6,9	6,3	6,4	6,3	6,1	6,5
BET-Oberfläche (DIN 66 131)	185 m <sup>2</sup> /g	40	140	145	148	310	235
Stampfdichte (DIN 53 194)	80 g/l	240	130	120	110	80	100
Makroporenvolumen D >30 nm (nach der Hg-Einpreßmethode)	3,8 ml/g	1,1	3,0	3,6	3,8	3,5	2,8
Ölaufnahme n. Gardner	280 ml/100g	80	184	215	195	300	200
Wasserrückhaltevermögen	80 %	56	76	-	79	84	81
Cu-Abrieb	1 mg	20	12	13	5	1	9
RDA-Abrieb	23	170	80	100	35	15	70
REA-Abrieb	25	130	70	40	45	20	75
Kratzer	sehr wenige	viel	wenige	viel	sehr wenige	sehr wenige	wenige
Viskosität (in 16 %iger Glycerin- Wasser-Dispersion 1:1 Spindel D mit Helipath)	72000 mPas	<100	6000	10800	9500	170000	16500
Fe-Gehalt	260 ppm	240	240	260	250	35	80

Die physikalisch-chemischen Kenndaten, die in der Anmeldung angegeben werden, werden wie folgt bestimmt:

5 Trocknungsverlust nach DIN 53 198.

Leitfähigkeit bei 25°C / 4 %ige Aufschlämmung

10 Eine Probe von 4,0 g wird mit 50 ml vollentsalztem Wasser in einem 150 ml-Becherglas erhitzt und eine Minute unter Rühren gekocht. Anschließend wird die Suspension in einen 100 ml-Kolben überführt, abgekühlt und mit vollentsalztem Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Die elektrische Leitfähigkeit wird mit einem handelsüblichen Meßgerät, z.B. der "Wissenschaftlich-Technischen Werkstätten" (WTW), Konduktometer Typ LF 530, bei 25°C gemessen.

15

pH-Wert in 5 % wässriger Dispersion nach DIN 53 200

BET-Oberfläche gemäß DIN 66 131

20

Eine Probe wird bei 100°C mit Stickstoff gespült. Die volumetrische Messung wird mit Reinststickstoff bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffes (-195,8°C) durchgeführt.

25 Stampfdichte gemäß DIN 53 194

Die Untersuchung wird ohne Vorbehandlung der Probe vorgenommen.

30 Makroporenvolumen  $D > 30$  nm nach der Hg-Einpreßmethode

Die Messung erfolgt mit dem Mercury Pressure Porosimeter, 200 Series, der Fa. Carlo Erba Strumentazione

35

Ölaufnahme n. Gardner-Coleman gemäß ASTM : D 1483-60

Wasserrückhaltevermögen

40 Das Wasserrückhaltevermögen zeigt den, nach Abpressen von Fällungskieselsäuresuspension und Auswaschen auf Elektrolytarmut, enthaltenen Wasseranteil im Pressenteig auf. Zur Bestimmung werden 250 g Pressenteig bis zur Gewichtskonstanz bei 105°C getrocknet.

45 Berechnung:

$$50 \quad 100 - \frac{\text{Auswaage} \times 100}{\text{Einwaage}} = \% \text{ Wasserrückhaltevermögen}$$

Teilchengrößenverteilung gemäß Coulter Counter/100/µm Kap.

55 Die Messung erfolgt mit dem Coulter Counter-Modell TA II der Fa. Coulter Eletronies GmbH

Bestimmung des Cu-Abrieb in 10 %iger Glyzerindispersion

a) Herstellung der Glyzerindispersion

153 g Glyzerin (wasserfrei, reinst Ph Eur, BP USP, Dichte = 1,26 g/ml, Fa. Merck, Darmstadt), werden  
in einem Polyäthylenbecher (250 ml) eingewogen. Mit dem Spatel werden vorsichtig 17 g  
5 Fällungskieselsäure untergemischt. Die Mischung wird anschließend mit einem Flügelrührer (Durchmesser  
5.2 cm) 12 Minuten lang bei 1.500 Upm homogenisiert.

b) Durchführung der Abriebmessung

10

Die Bestimmung der Abriebmessung erfolgt in dem Abriebtestgerät, welches gemäß den folgenden  
Druckschriften bekannt ist: (1) Pfrengle: Fette, Seifen, Anstrichmittel, 63 (5) (1961), Seiten 445 bis 451  
"Abrasion und Reinigungskraft von Putzkörpern in Zahnpasten" (2) A. RENG, F. DANY; Parfümerie und  
Kosmetik 59 (2) (1978), Seiten 37 bis 45; "Anwendungstechnische Prüfung von Zahnpasten". Dazu werden  
15 die 6 Tröge des Testgerätes mit je 20 ml der homogenen Dispersion beschichtet. Der Abrieb, den sechs  
plangeschliffene Nylonbürsten an sechs plangeschliffenen Cu-Bleichen (Elektrolyt-Kupfer) in fünf Stunden  
mit 50.000 Doppelhuben bewirken, wird durch Differenzwägung bestimmt. Bei der Berechnung der  
Abrasiveität werden von den erhaltenen Werten Mittelwerte gebildet. Der Abrieb (Abrasiveität) wird in mg Cu  
angegeben.

20

RDA-AbriebREA-Abrieb

25

Die RDA-Methode wird beschrieben in Journal of Dental Research, 55 (4), 563 (1976), und wird auch für  
den REA-Abriebtest angewandt.

30 Kratzer werden visuell mittels Mikroskop bestimmt.

Bestimmung der Viskosität

35 gemessen in 16 %iger Glyzerin/Wasser-Dispersion (Gemisch 1:1) mit Brookfield-Viskosimeter RTV,  
Spindel 10, mit Helipath bei 10 UpM.

1. Probeansätze

40

48 g Kieselsäure

45

126 g Glyzerin (etwa 87%, reinst Ph Eur.

BP, Dichte = 1,23 g/ml

Fa. Merck, Darmstadt)

50

126 g Wasser dest.

300 g 16 %ige Dispersion bezogen auf  
Kieselsäure

55

## 2. Durchführung

Die Abrasivkieselsäuren wurden von Hand in einem 400 ml-Becherglas (breite Form) in das Glycerin/Wasser-Gemisch mit einem Glasstab eingerührt (1 Minute) und 24 Stunden stehen gelassen.  
 5 Danach wird die Viskosität gemessen.

## 3. Messung

10 Die Viskositätsmessung wird im selben Becherglas mit dem Brookfield-Viskosimeter RVT, Spindel 10, mit Helipath bei 10 UpM durchgeführt.

## 4. Ausrechnung

15 Abgelesener Skalenwert  $\times$  Faktor = Viskosität in mPas.

## Ansprüche

20 1. Verfahren zur Herstellung von reinigenden, polierenden und verdickenden Fällungskieselsäuren für Zahnpflegemittel, dadurch gekennzeichnet, daß man die in üblicher Weise auf dem Fällungswege erhaltenen Fällungskieselsäuren unterschiedlicher Teilchengrößen und Teilchendichte in der Suspensionsphase homogen miteinander vermischt und die Gemische in üblicher Weise durch Filtrieren, Waschen, Trocknen  
 25 und Vermahlen aufarbeitet.

2. Fällungskieselsäure, gekennzeichnet durch die folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten:

30

35

40	Trocknungsverlust (DIN 53 198)	%	3 - 7
	Leitfähigkeit bei 25°C (4 %ige Aufschlammung)	,uS	400 - 800
	pH-Wert ( 5 % nach DIN 53 200)		6 - 7
	BET-Oberfläche (DIN 66 131)	m <sup>2</sup> /g	130 - 150
45	Stampfdichte (DIN 53 194)	g/l	100 - 150

50

55

Makroporenvolumen $D > 30 \text{ nm}$ (nach der Hg-Einpreßmethode)	ml/g	3,2 - 4,0
Ölaufnahme n. Gardner	ml/100 g	180 - 200
Wasserrückhaltevermögen	%	76 - 79
Cu-Abrieb	mg	5 - 14
RDA-Abrieb		35 - 100
REA-Abrieb		40 - 90
Kratzer		wenig - sehr wenige
Viskosität (in 16 %iger Glyzerin- Wasser-Dispersion 1:1 Spindel D mit Helipath)	mPas	5000 - 10 000
Fe-Gehalt	ppm	240 - 280

3. Verfahren zur Herstellung der Fällungskieselsäure nach Anspruch 2, die die folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten aufweist:

25	Trocknungsverlust (DIN 53 198)	%	3 - 7
	Leitfähigkeit bei 25°C (4 %ige Aufschlammung)	,uS	400 - 800
30	pH-Wert ( 5 % nach DIN 53 200)		6 - 7
	BET-Oberfläche (DIN 66 131)	m <sup>2</sup> /g	130 - 150
	Stampfdichte (DIN 53 194)	g/l	100 - 150
35	Makroporenvolumen $D > 30 \text{ nm}$ (nach der Hg-Einpreßmethode)	ml/g	3,2 - 4,0
	Ölaufnahme n. Gardner	ml/100 g	180 - 200
	Wasserrückhaltevermögen	%	76 - 79
40	Cu-Abrieb	mg	5 - 14
	RDA-Abrieb		35 - 100
45	REA-Abrieb		40 - 90
	Kratzer		wenige - sehr wenige
	Viskosität ( in 16 %iger Glyzerin- Wasser-Dispersion 1:1 Spindel D mit Helipath)	mPas	5000 - 10 000
50	Fe-Gehalt	ppm	240 bis 280

55 dadurch gekennzeichnet, daß man zum einen eine Verdickungsfällungskieselsäuresuspension durch Umsetzung einer Alkalisilikatlösung mit einer Säure unter Vermeidung einer Gelbildung herstellt, wobei zur Fällung der Kieselsäure in eine vorgelegte Alkalisilikatlösung mit einer Konzentration von etwa 5 bis 25 g SiO<sub>2</sub> je Liter Lösung die Säure und die Alkalisilikatlösung mit bestimmten Lösungskonzentrationen und



bestimmten Zulaufgeschwindigkeiten unter Aufrechterhaltung einer Fälltemperatur im Reaktionsmedium zwischen 80 und 90°C derartig eingespeist werden, daß die Viskosität des Reaktionsmediums in einem Zeitraum von mindestens 30 % der gesamten Fälldauer gleichmäßig niedrig und der pH-Wert zwischen 10 und 12 gehalten wird, und die Zugabe der Reaktionsteilnehmer beendet wird, bevor die Viskosität nach Durchlaufen eines Maximums auf einen weniger als 100 % über der Anfangsviskosität liegenden Wert gesunken ist, und der pH-Wert mit Schwefelsäure unter 7 eingestellt wird, zum anderen eine Ab-  
 5 sifvällungskieselsäuresuspension herstellt, indem man eine Originalfällungskieselsäuresuspension, die durch Fällung der Kieselsäure aus einer vorgelegten Alkalisilikatlösung mit einer Konzentration von etwa 5 - 25 g SiO<sub>2</sub> je Liter Lösung mit einer Säure und Alkalimetallsilikatlösung mit bestimmten  
 10 Lösungskonzentrationen und bestimmten Zulaufgeschwindigkeiten unter Aufrechterhaltung einer Fälltemperatur im Reaktionsmedium zwischen 80 und 90°C, wobei gegebenenfalls der Behälterinhalt während der gesamten Fälldauer intensiv geschert wird, derart hergestellt wird, daß die Viskosität des Reaktionsmediums in einem Zeitraum von mindestens 30 % der gesamten Fälldauer gleichmäßig niedrig und der pH-Wert zwischen 10 und 12 gehalten wird, und die Zugabe der Reaktionsteilnehmer beendet wird,  
 15 bevor die Viskosität nach Durchlaufen eines Maximums auf einen weniger als 100 % über der Anfangsviskosität liegenden Wert gesunken ist, den pH-Wert mit Schwefelsäure auf 7 bis 9 einstellt, mit heißem Wasser auf einen Fällungskieselsäuregehalt von 10 - 30 g/l und Natriumsulfatgehalt von 6 - 20 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/l verdünnt, auf 80 - 90°C erwärmt, und unter Konstanthalten dieses pH-Wertes durch gleichzeitigen Zulauf von Alkalimetallsilikatlösung, Schwefelsäure und gegebenenfalls heißem Wasser über eine Fälldauer von 15  
 20 bis 180 Minuten eine Fällungskieselsäureendkonzentration von 40 bis 80 g/l einstellt, die Suspension mit Schwefelsäure auf einen pH-Wert unter 7 ansäuert, beide Fällungskieselsäuresuspensionen miteinander vermischt, die Fällungskieselsäure abfiltriert wäscht, sprühtrocknet und anschliessend mit der Luftstrahlmühle vermahlt.

4. Fällungskieselsäure, gekennzeichnet durch die folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten:

25	Trocknungsverlust (DIN 53 198)	%	3 - 7
	Leitfähigkeit bei 25°C ( 4 %ige Aufschlammung)	$\mu$ S	250 - 400
30	pH-Wert ( 5 % nach DIN 53 200)		6 - 7
	BET-Oberfläche (DIN 66 131)	m <sup>2</sup> /g	220 - 250
	Stampfdichte (DIN 53 194)	g/l	80 - 120
35	Makroporenvolumen D > 30 nm (nach der Hg-Einpreßmethode)	ml/g	3,2 - 4,0
	Ölaufnahme n. Gardner	ml/100 g	200 - 220
40	Wasserrückhaltevermögen	%	77 - 78
	Cu-Abrieb	mg	8 - 12
	RDA-Abrieb		60 - 80
	REA-Abrieb		60 - 90
45	Kratzer		wenige
	Viskosität (in 16 %iger Glyzerin- Wasser-Dispersion 1:1 Spindel D mit Helipath)	mPas	14000- 18000
50	Fe-Gehalt	ppm	70 - 90

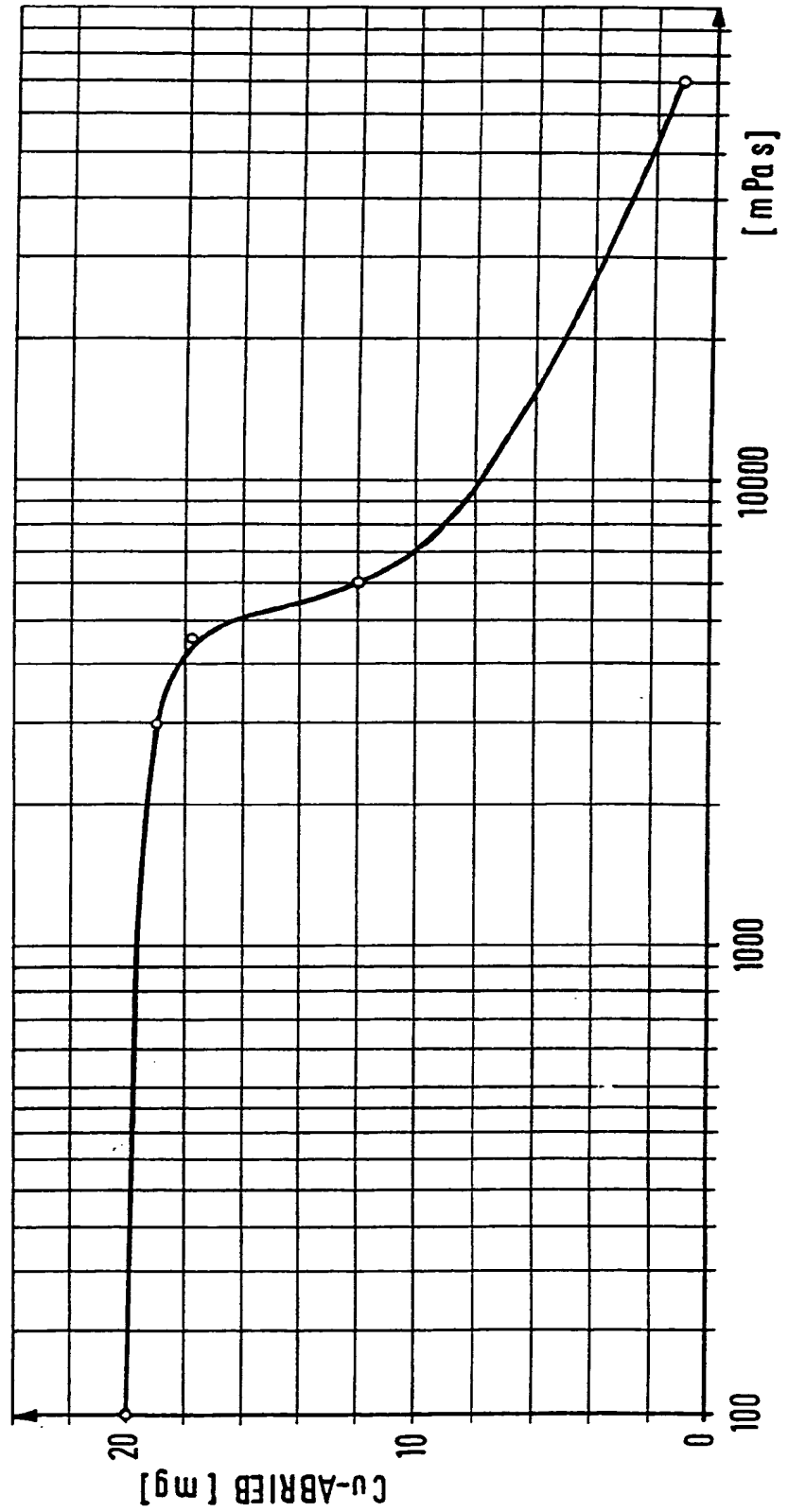
5. Verfahren zur Herstellung der Fällungskieselsäure nach Anspruch 4, die die folgenden physikalisch-  
 55 chemischen Kenndaten aufweist:

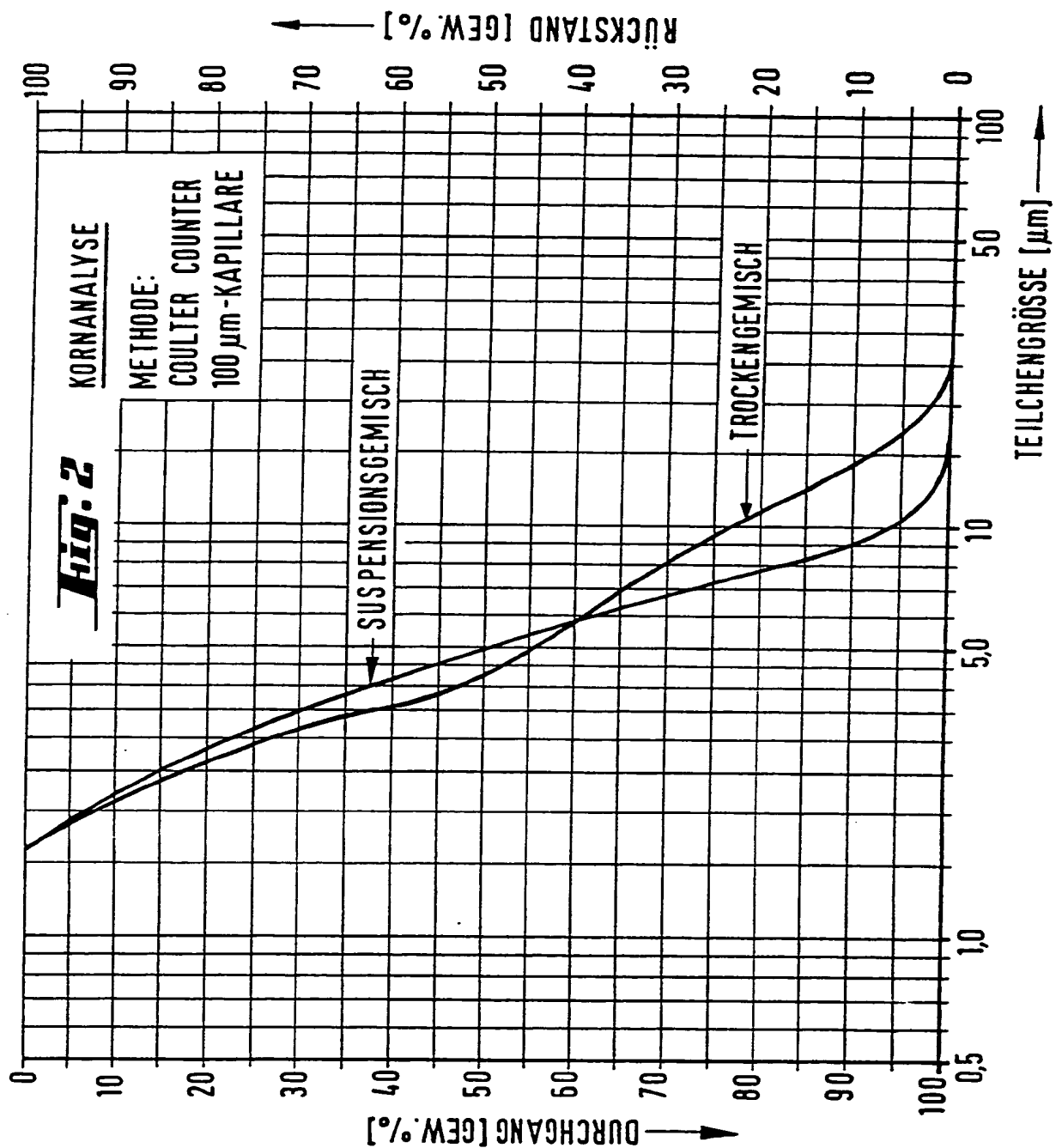
	Trocknungsverlust (DIN 53 198)	%	3 - 7
5	Leitfähigkeit bei 25°C (4 %ige Aufschlammung)	, $\mu$ S	250 - 400
	pH-Wert ( 5 % nach DIN 53 200)		6 - 7
	BET-Oberfläche (DIN 66 131)	m <sup>2</sup> /g	220 - 250
10	Stampfdichte (DIN 53 194)	g/l	80 - 120
	Makroporenvolumen D > 30 nm (nach der Hg-Einpreßmethode)	ml/g	3,2 - 4,0
	Ölaufnahme n. Gardner	ml/100g	200 - 220
15	Wasserrückhaltevermögen	%	77 - 78
	Cu-Abrieb	mg	8 - 12
	RDA-Abrieb		60 - 80
20	REA-Abrieb		60 - 90
	Kratzer		wenige
	Viskosität (in 16 %iger Glyzerin- 25 Wasser-Dispersion 1:1 Spindel D mit Helipath)	mPas	14000 - 18000
	Fe-Gehalt	ppm	70 - 90

- dadurch gekennzeichnet, daß man zum einen eine Abrasivfällungskieselsäuresuspension herstellt, indem
- 30 man eine Originalfällungskieselsäuresuspension, die durch Fällung der Kieselsäure aus einer vorgelegten Alkalisilikatlösung mit einer Konzentration von etwa 5 - 25 g SiO<sub>2</sub> je Liter Lösung mit einer Säure und Alkalimetallsilikatlösung mit bestimmten Lösungskonzentrationen und bestimmten Zulaufgeschwindigkeiten unter Aufrechterhaltung einer Fälltemperatur im Reaktionsmedium zwischen 80 und 90°C derart herge stellt wird, daß die Viskosität des Reaktionsmedium in einem Zeitraum von mindestens 30 % der gesamten
- 35 Fälldauer gleichmäßig niedrig und der pH-Wert zwischen 10 und 12 gehalten wird, und die Zugabe der Reaktionsteilnehmer beendet wird, bevor die Viskosität nach Durchlaufen eines Maximums auf einen weniger als 100 % über der Anfangsviskosität liegenden Wert gesunken ist, den pH-Wert mit Schwefelsäure auf 7 bis 9 einstellt, mit heißem Wasser auf einen Fällungskieselsäuregehalt von 10 - 30 g/l und Natriumsulfatgehalt von 6 - 20 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/l verdünnt, auf 80 - 90°C erwärmt und unter Konstanthalten dieses
- 40 pH-Wertes durch gleichzeitigen Zulauf von Alkalimetallsilikatlösung, Schwefelsäure und gegebenenfalls heißem Wasser über eine Fälldauer von 15 bis 180 Minuten eine Fällungskieselsäureendkonzentration von 40 bis 80 g/l einstellt, die Suspension mit Schwefelsäure auf einen pH-Wert unter 7 ansäuert, zum anderen eine weitere Fällungskieselsäuresuspension herstellt, indem man die Fällung im stark saurem pH-Bereich, vorzugsweise bei einem pH-Wert zwischen 1,5 und 2,5 durch gleichzeitige Zugabe der Wasserglas- und
- 45 Säurelösungen zu einer Vorlage von in Wasser gelösten Stoffen, welche mit Eisen lösliche Komplexverbindungen eingehen, durchführt, beide Fällungskieselsäuresuspensionen miteinander vermischt, die Fällungskieselsäure abfiltriert, wäscht, sprühtrocknet und anschließend mit der Luftstrahlmühle vermahlt.
6. Verwendung der Fällungskieselsäure nach Anspruch 2 bzw. 4 als Abrasiv- bzw. Poliermittel in Zahnpasten.

50

55

**Fig. 1**



(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

**0 272 380  
A3**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 87113004.3

(51) Int. Cl.4: **A61K 7/16**, **C01B 33/154**,  
**C09C 1/30**

(22) Anmeldetag: 05.09.87

(30) Priorität: 21.11.86 DE 3639845

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
29.06.88 Patentblatt 88/26

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE ES FR GB LI NL SE

(88) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten  
Recherchenberichts: 03.05.89 Patentblatt 89/18

(71) Anmelder: Degussa Aktiengesellschaft  
Weissfrauenstrasse 9  
D-6000 Frankfurt am Main 1(DE)

(72) Erfinder: Reinhardt, Helmut Dr.  
Auf dem Stumpelrott 9  
D-5000 Köln(DE)  
Erfinder: Becker, Adam  
Weserstrasse 17  
D-5303 Bornh.-Hersel(DE)  
Erfinder: Kuhlmann, Robert  
Paul-Keller-Strasse 24  
D-5042 Erftstadt(DE)  
Erfinder: Nauroth, Peter  
Germanusstrasse 8  
D-5047 Wesseling(DE)

(54) Fällungskieselsäuren, Verfahren zu ihrer Herstellung und Verwendung.

(57) Verfahren zur Herstellung von reinigend, polierend und verdickend wirkenden Kieselsäuren für Zahnpflegemittel, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die in üblicher Weise auf dem Fällungswege erhaltenen Kieselsäuren unterschiedlicher Teilchengröße und Teilchendichte in der Suspensionsphase homogen miteinander vermischt und die Gemische in üblicher Weise durch Filtrieren, Trocknen und Vermahlen aufarbeitet.

EP 0 272 380 A3



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 87 11 3004

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. CL3)
A	US-A-4 140 757 (SATISH K. WATSON et al.) * Ansprüche *	1-6	A 61 K 7/16 C 01 B 33/154 C 09 C 1/30
A	EP-A-0 062 749 (DEGUSSA AKTIENGESELLSCHAFT) * Ansprüche *; & DE - A - 31 14493 (Kat. D)	2-6	
A,D	DE-A-1 467 019 (DEUTSCHE GOLD- UND SILBERSCHNEIDANSTALT) * Ansprüche *	2-3,6	
A,D	DE-C-1 293 138 (DEUTSCHE GOLD- UND SILBERSCHNEIDANSTALT) * Ansprüche *	4-6	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. CL3)
			A 61 K C 01 B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 27-01-1989	Prüfer SIATOU E
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P0403)